

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE MATERIALES BASE CEMENTO MEDIANTE ENSAYOS DESTRUCTIVOS – PARTE 2

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CEMENT-BASED MATERIALS BY MEANS OF DESTRUCTIVE TESTING – PART 2

Ignacio Segura Pérez, Amparo Moragues Terrades y José Javier Anaya Velayos

Licenciado en Química por la Universidad Complutense de Madrid, orientación en Química de Materiales. Es Investigador en Fase Inicial (doctorando) en el Instituto de Automática Industrial del CSIC, en el grupo de investigación de Ensayos No Destructivos y está realizando su tesis doctoral en el área de la caracterización de procesos de envejecimiento en materiales base cemento, por medio de ensayos no destructivos.

RESUMEN

En la primera parte de este trabajo se presentaba una descripción de las principales características microestructurales de los materiales base cemento que servirá como base teórica para la posterior caracterización de los materiales. En esta segunda parte se presentan los resultados obtenidos en la parte experimental. La parte experimental se subdividió en varias partes. En una primera parte, de cara a obtener materiales con unas características microestructurales similares pero variando parámetros de la dosificación, se buscó un método de control del proceso de fabricación por estudio del proceso de secado de los áridos. En una segunda parte se estudió el efecto del pretratamiento de las muestras, de cara a la caracterización de la microestructura porosa. Por último se realizó la caracterización de las muestras fabricadas y se evaluó el método empleado para controlar el proceso de fabricación. Los resultados obtenidos han permitido estudiar el efecto de varios tipos de pretratamiento en los análisis de porosidad y establecer unos pretratamientos que minimicen el daño a la microestructura y permitan obtener resultados reproducibles. Así mismo, los resultados obtenidos en el proceso de fabricación de las muestras han mostrado que la primera aproximación realizada no proporcionó los resultados esperados, si bien los resultados obtenidos con las muestras de tamaño controlado son prometedores de cara a obtener un método que permita mejorar el control en el proceso de fabricación de estos materiales.

ABSTRACT

In a first part of this work it was presented a detailed description of the main microstructural characteristics of cement-based materials which will be used in further microstructural characterization. In this second part the results obtained during the experimental work are presented. The experimental work was sub-divided in different parts. First one takes in account the study of the drying process of aggregates in order to obtain an experimental method which allows controlling microstructural characteristics of those materials during the making process of them. Second one is concerned about the effect of sample pre-treatment in the results of porous microstructure characterization. The last one presents the results of the microstructural characterization of the samples made during the experimental work and the evaluation of the method used to control making process of materials. Results obtained allowed to study the effect in the porous microstructure of the different sample pre-treatments and to establish a pre-treatment methodology. Also it was possible to observe that the first approximation to the making methodology did not give as good results as expected, but the study of the drying process in samples with controlled diameters allows expecting good results in this field.

1. INTRODUCCIÓN.

La heterogeneidad de la microestructura - heterogeneidad de fases y heterogeneidad en la distribución de estas mismas en el material - de los materiales base cemento, conlleva que la metodología para su caracterización sea también bastante compleja. En función del momento en la evolución del material que estemos estudiando (material fresco, material a edades tempranas, material maduro, material envejecido), nos encontraremos con unas características microestructurales concretas. Así mismo, esta heterogeneidad implica que los métodos de caracterización sean numerosos [1]. Según la clasificación realizada por Pratt [2], el análisis microestructural puede dividirse en dos categorías generales. La primera categoría contiene los *métodos indirectos* - difracción de rayos-X, análisis térmico, medida de la porosidad y un amplio rango de técnicas espectroscópicas -, que evalúan la microestructura examinando muestras del material y que suministran, generalmente, unas características microestructurales promedio de nuestro material. Estos métodos han sido los utilizados durante las investigaciones contenidas en este trabajo. La segunda categoría contiene los *métodos directos* - todos los tipos de microscópica -, que evalúan el material de modo más localizado, proporcionando información más detallada de la morfología y distribución de microconstituyentes específicos.

La parte más importante de casi todos los ensayos es el pretratamiento y selección previa de la muestra, para acondicionarla y lograr tanto reproducibilidad como repetitibilidad en los ensayos que estemos realizando. Dadas las características del material con el que estamos trabajando - sensibilidad a los cambios higroscópicos, porosidad, características de los compuestos hidratados -, casi cualquier técnica experimental de medida conlleva algún tipo de pretratamiento. De modo general, hay que tratar de controlar varios factores:

- 1) *Reducción del tamaño de la muestra:* en el momento en que empezamos a trabajar con mortero u hormigón, el tamaño de las muestras fabricadas depende del diámetro máximo de árido que estemos empleando. Este hecho condiciona que solamos partir de muestras bastante grandes, cuyo tamaño ha de adecuarse a los instrumentos de medida. En función del tamaño de la muestra, variaremos el procedimiento de extracción. En nuestro caso, un primer muestreo se realiza con un cortafrío, para posteriormente seguir reduciendo el tamaño de la muestra mediante unas tenazas. La aplicación de esfuerzos diametrales, similares a los que ejerce un cortafrío o unas tenazas para la reducción del tamaño de la muestra, evita en gran medida el daño a la microestructura por el muestreo de esta [3].
- 2) *Grado de humedad de la muestra:* la mayor parte de los ensayos requieren, o bien que la muestra se halle seca - la mayor parte de ellos - o bien que la muestra se encuentre en unas condiciones determinadas de humedad. El método usado para secar la muestra o para acondicionarla, condicionará con mucho los resultados experimentales obtenidos. En la bibliografía consultada se muestran diferentes métodos de secado de las muestras y los efectos en distintas propiedades del material [4-14].

Por último, hacer referencia a la importancia del proceso de dosificación y fabricación de estos materiales, en el posterior desarrollo de sus microestructuras. De modo general, los parámetros que suelen ser cambiados en la dosificación y fabricación son: tipología del cemento, relación agua/cemento y relación árido/cemento, entre otros. De todos ellos, la variación de la relación árido/cemento nos conduce a una variación drástica de las propiedades y de las características microestructurales de los materiales base cemento, por lo que se hace necesario disponer de una metodología que permita fabricar materiales base cemento en los cuales pudiéramos variar una serie de parámetros, sin necesidad de que cambiara el conjunto de las características y propiedades del material.

La variación del contenido de árido en nuestro material no va a afectar única y exclusivamente a la relación árido/cemento. En la superficie de los áridos, por fenómenos de adsorción superficial, queda retenida una cantidad determinada de agua, que es función del tamaño de los áridos y de diversos factores físicos. La variación del contenido de árido (o de su granulometría) llevará consigo una variación en la cantidad de agua que queda adsorbida en su superficie. De este modo, no sólo la relación árido/cemento se vería afectada sino que también la relación agua/cemento cambiaría, afectando de este modo al proceso de hidratación del cemento y a la posterior microestructura. Poca bibliografía existe acerca de metodologías para la determinación de la demanda de agua de los áridos [15], aparte de las ya recogidas en la normativa actual que indican la metodología para la determinación de las densidades y coeficiente de absorción de agua de los áridos finos y gruesos [16-19], las cuales presentan una metodología cuyos resultados pueden depender en gran medida de la pericia y experiencia de la persona que realice el ensayo.

En la anterior parte de este trabajo fueron presentadas las principales características microestructurales de estos materiales. En el presente trabajo se presenta el trabajo experimental realizado en las tres líneas descritas anteriormente: control del proceso de dosificación y fabricación, empleando para ello el estudio del proceso de secado de los áridos; estudio de la influencia de los pretratamientos en la microestructura porosa y por último, caracterización microestructural de los materiales fabricados.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

2.2 Análisis Térmico.

Las técnicas de análisis térmico son ampliamente utilizadas de cara a la estimación del grado de hidratación, mediante la determinación del contenido de agua no evaporable, y la cuantificación del contenido de determinados productos hidratados - principalmente portlandita - en muestras de materiales base cemento [20-25]. Así mismo, las técnicas de análisis térmico han sido empleadas para determinar el efecto de las diferentes técnicas de secado en los materiales base cemento [10, 13, 14] y para caracterizar los efectos de diferentes envejecimientos y ataques químicos en materiales base cemento [26, 27]. El análisis térmico presenta una serie de ventajas con respecto al resto de las diferentes técnicas analíticas de análisis:

- El análisis térmico nos permite, en el caso concreto de los materiales base cemento, caracterizar la mayor parte de los compuestos hidratados de la matriz, obviando los agregados. Esto no es posible con otras técnicas, como la difracción de rayos-X u otra serie de análisis químicos, dado que el árido empleado suele ser silíceo e interfiere en los resultados obtenidos.
- El análisis térmico no requiere un pretratamiento específico para las muestras, ni siquiera un secado de ellas, dado que el secado puede ser realizado y caracterizado en este mismo proceso. Como se verá más adelante, el pretratamiento es una etapa crucial en este tipo de materiales.
- Así mismo, este tipo de análisis permite analizar zonas específicas de la muestra o estudiar el promedio de ella, al emplear muestra molida.

En el presente trabajo se ha utilizado el Análisis Térmico Diferencial - ATD - y el análisis Termogravimétrico - TG -, de cara a caracterizar las diferentes matrices hidratadas de los materiales de estudio. A continuación se describirán someramente ambas técnicas.

1) Termogravimetría. TG.

Esta técnica ha sido definida por el ICTAC¹, como una técnica en la que el cambio de masa de una sustancia se mide en función de la temperatura, mientras que la muestra está siendo sometida a un programa controlado de calentamiento [28]. Habitualmente se presentan los datos en forma de curvas, % incremento de masa frente a la temperatura o la derivada de esta con la temperatura, frente a la temperatura - que nos proporciona el termograma diferencial -. La instrumentación necesaria para este tipo de análisis es relativamente sencilla. De modo general, la muestra se coloca en un pequeño porta-muestras fabricado en un material inerte, el cual se sujeta a una microbalanza y que tiene un horno rodeándola.

2) Análisis Térmico Diferencial. ATD.

El Análisis Térmico Diferencial es una de las técnicas de análisis térmico más empleadas, junto con la Calorimetría de Barrido Diferencial. El concepto de ambas técnicas es básicamente el mismo: obtenemos información de los cambios térmicos en nuestra muestra calentándola a la par que una muestra inerte de referencia. La naturaleza de la señal obtenida en un ATD es proporcional a la diferencia de temperatura que se establece entre la muestra objeto de estudio y el material de referencia, cuando ambos se someten al mismo programa de calentamiento.

Los análisis térmicos realizados a las muestras objeto de estudio han sido realizados utilizando Al₂O₃ como muestra de referencia para el ATD, realizándose los análisis en una atmósfera de N₂, con un flujo de 100 mL/min. El intervalo de temperaturas utilizado fue de 20° a 1100° C, utilizando una velocidad de calentamiento de 10° C/min. En todos ellos se utilizaron aprox. 50 mg. de muestra, la cual había sido previamente molida hasta un tamaño de muestra $\Phi < 0.063$ mm, sin pretratamiento térmico previo de la muestra. El procedimiento de análisis e interpretación de los resultados del análisis térmico es algo más complejo. A partir del estudio del termograma - % variación de masa frente a T -, del termograma diferencial - derivada de la variación de masa con respecto a T, frente a T -, del análisis térmico diferencial - señal eléctrica frente a T - y de la derivada de este, podemos extraer los diversos picos presentes. Comparando estos picos con la bibliografía y con las fases presentes en el difractograma de rayos-X, realizamos las asignaciones correspondientes, determinamos las pérdidas de peso y las proporciones correspondientes de cada uno de los compuestos seleccionados en el estudio.

2.3 Porosimetría.

La caracterización de la estructura porosa de los materiales base cemento, es uno de los aspectos más importantes de cara a la caracterización microestructural de estos materiales. La mayor parte (que son también los más extendidos) de los métodos de medida de la porosidad en materiales base cemento - exceptuando los realizados mediante microscopía óptica o electrónica [29-31], los realizados mediante dispersión de rayos-X a bajos ángulos [32] o los nuevos métodos que se están desarrollando de medidas no destructivas [33-36] -, implican la determinación de la densidad de estos materiales mediante el contacto con algún tipo de sustancia líquida o gaseosa: mercurio, metal de Wood's, galio, N₂, H₂O, metanol, etanol, isopropanol, helio. La medida de la densidad es también la determinación de la porosidad, dado que ambas están relacionadas por la siguiente fórmula, donde m es la masa del material, ρ es su densidad real y V es el volumen del material.

$$P(\%) = 100 * \left[1 - \left(\frac{m}{(\rho \cdot V)} \right) \right] \quad \text{Ec. 1}$$

¹ International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry.

Conviene resaltar que, la medida de la porosidad realizada por los métodos que implican el contacto con sustancias líquidas o gaseosas nos proporciona información acerca de la porosidad abierta o accesible, es decir, aquellos poros que se encuentran interconectados con el exterior. Este tipo de medidas no nos permitiría medir aquellos poros no interconectados - bien burbujas de aire ocluidas o poros no interconectados con el exterior -, ni aquellos poros cuyo tamaño de poro no permite la entrada del líquido o gas que estemos usando para la medición. Es importante referir la medida de porosidad, al método empleado - tipo de líquido o gas, temperatura de secado, metodología - dado que el cambio de esas variables condiciona el resultado final obtenido.

La normativa existente - tanto UNE como ASTM [37, 38] - sobre la medida de la porosidad en morteros y hormigones, implica la medida de la porosidad/densidad mediante medidas en saturación del material. Para ello es preciso saturar el material con agua, determinar las masas - hidrostática y superficie seca saturada - y secar el material. A este respecto, el RILEM emitió una recomendación para la medida de la porosidad según estos métodos [39]. Las dos técnicas empleadas en este trabajo de investigación para la caracterización de la porosidad han sido la Porosimetría de Intrusión de Mercurio - PIM - y la medida de la porosidad por saturación a vacío. Ambas son técnicas destructivas de medida, que nos permitirán medir la porosidad accesible de nuestros materiales, aunque cada una proporciona una información complementaria. Ambas técnicas presentan una problemática común, el pretratamiento de la muestra, que se discutirá posteriormente en los resultados obtenidos.

1) Porosimetría de Intrusión de Mercurio.

Esta técnica destructiva se fundamenta en el principio físico del mojado o no mojado de un sólido por parte de un líquido. Así, un líquido que no moje a un sólido poroso tan sólo penetrará en los poros de este en tanto en cuanto se le aplique una presión. Si suponemos que todos los poros son cilíndricos, la ecuación que relaciona la presión p necesaria para penetrar un poro de diámetro d es la ecuación de Washburn, donde γ es la tensión superficial del líquido, θ es el ángulo de contacto y d es el diámetro de poro:

$$p = \frac{-4\gamma \cos \theta}{d} \quad \text{Ec. 2}$$

A partir de esto, podemos obtener la distribución de poros accesibles por el mercurio, y el dato de la porosidad accesible en %. En el caso concreto de esta técnica, se emplea mercurio, dado que se comporta como un líquido que no moja con la mayor parte de las sustancias sólidas. Además, presenta la ventaja de que es un metal líquido a temperatura ambiente, lo que posibilita su utilización y el desarrollo de sistemas de medida. En contra tiene que es un material de elevada toxicidad y que ha de ser manejado con extremo cuidado.

La Porosimetría de Intrusión de Mercurio es una técnica ampliamente difundida y que se utiliza en multitud de laboratorios, aunque también es una técnica muy controvertida. Existe abundante bibliografía acerca de las diferentes variables que afectan al resultado en este ensayo - efecto que tiene en el ensayo el tamaño y número de muestras, el pretratamiento al que se las someta, el daño por la presión aplicada, el efecto de la forma y tamaño de los poros, el efecto cuello de botella, etc. [40-50]-, siendo el artículo de Diamond [48], uno de los más completos a este respecto. Conociendo estos factores, se puede establecer en cierta medida la fiabilidad de los resultados y la información que podemos extraer de ellos. Como se explicará más adelante, esta técnica ha de ser empleada con fines comparativos entre diferentes muestras, nunca como un valor absoluto.

Para la realización de los ensayos se utilizó un equipo comercial de alta presión - Porosimeter 2000, de la casa Carlo Erba -, que permite realizar medidas en el rango de presión 0.1 - 200 MPa.

Tomando para la ecuación de Washburn los valores encontrados en la bibliografía ($\gamma = 0.480$ N/m; $\theta = 141.3$), podemos deducir que detectaremos poros accesibles con radios comprendidos entre 3.75 nm y 7.5 μ m. En la figura 3.2 podemos ver una figura del equipo utilizado. Para la realización de los ensayos se utilizan muestras de aprox. 2 gr.



a) Equipo utilizado en los ensayos, con la unidad para introducir mercurio a vacío (izq.) , la unidad de registro (centro) y el equipo de intrusión (dcha.).

b) Portamuestras utilizado

Fig. 1 - Equipo para la realización de los ensayos de Porosimetría de Intrusión de Mercurio.

El procedimiento de preparación de las muestras es sencillo. A partir de las probetas de partida, se obtienen trozos de las partes que interese analizar, mediante la utilización de un cortafrío. De modo general, se seleccionan trozos de las partes centrales de las probetas. A partir de esas muestras, mediante unas tenazas, se obtienen las muestras adecuadas para el ensayo - siempre un mínimo de tres réplicas por muestra -. En todo momento se trata de aplicar esfuerzos cortantes en un plano al material, para evitar en la medida de lo posible dañar la microestructura. Una vez obtenidas las muestras, se las seca - 40° C hasta peso constante -, se las desgasifica - 1h sometidas a vacío -, y se procede a realizar el ensayo.

2) Porosidad mediante saturación a vacío.

Se trata de otra técnica destructiva para la medida de la porosidad. El fundamento de esta técnica es muy sencillo, ya que la medida de la porosidad se basa en la determinación de la densidad por el principio de Arquímedes. Como se ha indicado antes, el método habitual de medida de la porosidad es el indicado en las diferentes normas, aunque algunas difieren un poco en la metodología empleada para saturar la probeta y en el secado de esta. Habitualmente, la metodología empleada para la determinación de la porosidad por saturación en agua, es la descrita en las normas ASTM y UNE [37, 38]. En este se ha seguido el procedimiento descrito en la recomendación RILEM [39], que posibilita una saturación más eficiente de las muestras, por dos motivos: la extracción del aire acumulado en los poros y la aplicación de una sobrepresión facilitan la entrada del agua, en comparación con otros posibles procedimientos [51]. El procedimiento operatorio es sencillo, y empleamos el dispositivo experimental que se muestra en la figura 3.3, que nos permite realizar el ensayo descrito en la recomendación:

1. Secar la muestra, hasta masa constante, a 105° C.
2. Colocar la muestra en un recipiente de vacío, manteniendo el vacío durante al menos 24 horas. Disponer otro recipiente con agua que ha estado sometida, al menos 2 horas, a la misma presión absoluta que el recipiente anterior.

3. Trasvasar el agua de su recipiente al que contiene las probetas, evitando romper el vacío del sistema. Cuando la muestra está totalmente sumergida, se incrementa la presión en el sistema hasta alcanzar la presión atmosférica.

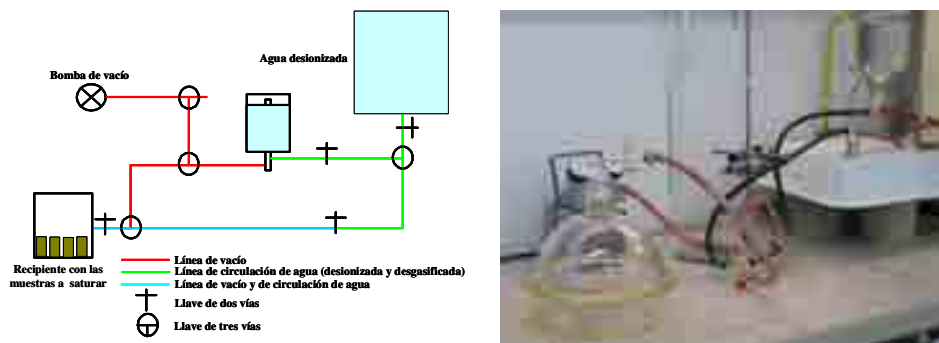


Fig. 2 - Dispositivo experimental empleado para la saturación de las muestras a vacío.

Este procedimiento implicaría, por lo menos, 72 horas para poder determinar la porosidad de la muestra - 24 horas de secado, 24 de vacío y 24 horas en inmersión, además del tiempo necesario para secar posteriormente la muestra -. El tiempo de ensayo puede ser reducido, según indica García de Arriba et al [52], pudiendo realizarse el ensayo de saturación en menos de 12 horas - 4 horas de vacío, 4 de inmersión a vacío y 4 horas de inmersión a presión atmosférica -. Además, en nuestro caso hemos relegado la etapa de secado al final de todo el proceso y hemos reducido la temperatura a 80° C, para evitar en la medida de lo posible la formación de porosidad adicional y el daño los compuestos hidratados. Para la realización de los ensayos de porosidad por saturación a vacío, el único pretratamiento que se realizó en la muestra fue el de reducir el tamaño de la muestra. Para ello, como ya se describirá en el apartado del pretratamiento de las muestras, se utilizó un cortafrió para separar las submuestras de ensayo.

1.4 Difracción de rayos-X.

Los métodos de difracción, son una de las herramientas fundamentales en el área de la Ciencia de Materiales, para la determinación de las fases cristalinas presentes en un polvo cristalino y para la determinación de la estructura cristalina de los sólidos. En este trabajo se ha empleado la difracción de rayos-X para la determinación cualitativa de las fases cristalinas presentes en las muestras, empleando el método de análisis de polvos cristalinos por difracción de rayos-X, también denominado método de Hull-Debye-Scherrer. Dada la extensión del uso de estas técnicas, omitiremos un desarrollo extenso de ellas, remitiendo a la bibliografía existente [53-55]. El análisis cualitativo y cuantitativo de las fases presentes en los materiales base cemento, es un procedimiento habitual en los procedimientos de caracterización microestructural. De modo general, estas técnicas son utilizadas en la caracterización mineralógica del cemento de partida, para poder establecer el contenido cuantitativo de cada fase presente, según el método de Bogue. Así mismo, el análisis de difracción de rayos-X se puede emplear para determinar el grado de hidratación de las muestras [22], para determinar la relación Ca/Si en el gel CSH [21], así como para caracterizar la presencia de diferentes fases en los materiales base cemento.

Los análisis de difracción de rayos-X han sido en un equipo Phillips Powder Diffractometer PW-1710, con una longitud de onda de 1.5484 Å (CuK_α), con un voltaje de 40 KV y una intensidad de 30 mA. Los programas de barrido empleados contemplaron un intervalo entre pasos de 0.02° y un tiempo de medida en cada paso entre 1 y 2 segundos. Para la realización de los ensayos es preciso trabajar con tamaños de muestra $\Phi < 0.063$ mm, sin pretratamiento térmico previo de la muestra. Para tratar de minimizar el efecto de la orientación preferencial de los cristales - que puede provocar

cambios en las intensidades relativas de los diferentes picos -, se utilizó un portamuestras especial. Dado que trabajamos con muestras de mortero se intentó eliminar la mayor cantidad posible de arena durante el proceso de molienda, mediante sucesivos procesos de molienda y de tamizado. Para el posterior proceso de identificación de las fases, se empleó un software de tratamiento de los difractogramas y las bases de datos cristalográficas del ICDD².

2. MATERIALES EMPLEADOS.

Para la fabricación de los morteros empleados en este trabajo se utilizaron materiales disponibles en el mercado y todos ellos acordes con las normativas actuales. Para la fabricación y curado de los diferentes tipos de probetas usadas, se siguió la norma de fabricación de probetas y testigos de mortero, recogida en la norma UNE-EN 196-1 [56]. Se empleó con escoria de alto horno, un CEM III/B 32.5N/SR/BC, procedente de la empresa Portland - Valderribas S.A. El cemento se compone de un 69 % de escoria de alto horno y de un 31% de clínker de cemento. El análisis químico de dicho cemento se presenta en la tabla 3.2, indicando las composiciones correspondientes al clínker y al cemento. La arena empleada fue arena de redondeado natural, rica en cuarzo (CEN-Standard Sand EN 196) y suministrada por el Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción – CSIC.

Tabla 1 - Análisis químico medio del CEM III/B 32.5N/SR/BC (en %).

| Compuesto | Clínker | Cemento |
|--------------------------------|---------|---------|
| SiO ₂ | 21.3 | 27.7 |
| Al ₂ O ₃ | 6.1 | 12.5 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.7 | 0.98 |
| CaO | 66.6 | 45.7 |
| MgO | 1.6 | 7.3 |
| SO ₃ | 1.6 | 2.4 |
| K ₂ O | 0.7 | 0.5 |
| Na ₂ O | 0.3 | 0.2 |

Para la realización de los diferentes ensayos y caracterizaciones se trató de fabricar una serie de morteros y probetas de pasta de cemento en los que variar las propiedades sin aumentar excesivamente el número de probetas a fabricar y ensayar posteriormente. Las dosificaciones escogidas están recogidas en la tabla 2 y la explicación del proceso de selección de las mismas se encuentra recogidas en el punto 3.

Tabla 3 - Dosificaciones empleadas para la fabricación de probetas de mortero y pasta de cemento.

| Ar/C | A/C | Granulometría | Agua mojado |
|--------------|-------|---------------|-------------|
| 3/1 | 0.45 | Completa | 4.5 % |
| | 0.5 | | |
| | 0.55 | | |
| 2/1 | 0.405 | 2 a 1 mm | 3.1 % |
| | 0.455 | | |
| | 0.505 | | |
| 3/1 | 0.458 | 1 a 0.5 mm | 4.3 % |
| | 0.493 | Pasa 0.5 mm | 5.25 % |
| | 0.522 | | |
| Pasta | 0.315 | -- | -- |
| | 0.365 | -- | -- |
| | 0.415 | -- | -- |

² International Centre for Diffraction Data

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Determinación de las dosificaciones. Ensayos de secado de los áridos.

La metodología utilizada para tratar de obtener la metodología que nos permita controlar las variaciones en la dosificación del árido y/o sus características, es el estudio del proceso de secado de los áridos. Para ello, se dispone una muestra de árido en un recipiente que permita obtener bastante superficie de secado y se introduce junto con una balanza dentro de una estufa. La balanza viene equipada con una salida RS-232 que permite su conexión a un PC y la monitorización de la variación del peso con el tiempo. En la figura 4.1 se presenta el dispositivo experimental que se utilizó en los diferentes ensayos.



Fig. 3 - Dispositivo experimental utilizado en los ensayos de secado.

Para la realización de los ensayos de secado se han usado diferentes tipos de muestras, usando árido silíceo normalizado (CEN-Standard Sand EN 196, Normnsand) y perlas de vidrio de 2, 4, 6 y 8 mm de diámetro (vidrio borosilicato Simax, suministrado por la casa Álamo). En función de la curva granulométrica del árido, se escogieron tres granulometrías: 2 a 1 mm, 1 a 0.5 mm y pasa de 0.5 mm. En los ensayos con las cuentas de vidrio se trataron de disponer las cuentas de modo que se pudiera estudiar el efecto de los contactos entre las esferas. Para cada una de estas muestras se realizó el ensayo de secado, disponiendo la misma cantidad de muestra, saturada de agua, en la estufa a 65° C e iniciando el proceso de toma de datos desde ese momento y hasta aproximadamente 24 horas, tiempo necesario para secar totalmente la muestra. La toma de datos se realizó utilizando un programa de Matlab, que permite realizar la lectura del peso de la balanza en intervalos de tiempo regulares. Se escogió un intervalo de 6 segundos entre cada medida, realizando posteriormente la mediana de los datos para cada 60 segundos. Para poder analizar la derivada de la masa con el tiempo, debido al elevado ruido que presentaba la señal, se aplicó un filtrado paso bajo a la señal. Para ello se ha convolucionado la señal con una ventana tipo Hanning de 30 muestras.

En la figura 4a y 4b se presentan las curvas correspondientes al ensayo de secado realizado en una muestra de arena normalizada. En la figura 4b, derivada de la masa con el tiempo, se pueden apreciar claramente una serie de tramos que evidencian la presencia de distintos tipos de fuerza de unión del agua a las partículas.

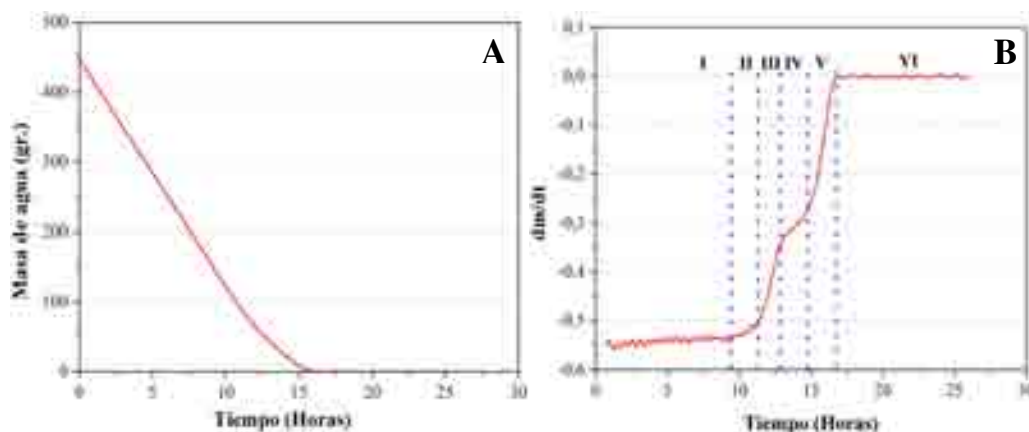


Fig. 4 - Curvas de secado correspondientes a la muestra de arena normalizada.

Así, el tramo I correspondería al agua libre que no presenta ningún tipo de interacción con las partículas de árido, el tramo VI corresponde a la muestra totalmente seca y el resto de tramos corresponden a diferentes tipos de interacciones entre el agua y los áridos. Resultados similares se obtuvieron en las muestras de las diferentes granulometrías. La cuestión básica es determinar el punto que correspondería al agua que se adsorberá superficialmente en las partículas de árido durante el amasado. Se estableció como primera hipótesis que el último cambio de pendiente que se encuentra en la zona V, correspondería al agua más fuertemente unida a los áridos y, por tanto, sería el agua que se adsorbería superficialmente durante el proceso de amasado. Este mismo estudio se realizó para las muestras de las diferentes granulometrías, obteniendo resultados muy similares a los anteriores. Tomando esta hipótesis como válida, se procedió a determinar esa cantidad para las diferentes muestras y diseñar las amasadas. El cálculo se realiza tomando el punto de cambio entre la zona IV y V. En la tabla 4 se muestran los valores calculados del agua adsorbida en la superficie de los áridos y las relaciones agua/cemento que se derivan.

Tabla 4. Resultados obtenidos del estudio de las curvas de secado en las muestras de árido normalizado.

| Tipo de muestra | % de agua adsorbida | Rel. agua/cemento |
|---------------------------|---------------------|-------------------|
| Granulometría completa | 4.5 | 0.45 |
| Granulometría 2 a 1 mm | 4 | 0.44 |
| Granulometría 1 a 0.5 mm | 6 | 0.5 |
| Granulometría pasa 0.5 mm | 12 | 0.67 |

A partir de la determinación del agua de mojado y tomando como punto de partida una dosificación de mortero (ar/c: 3/1, a/c: 0.45, 0.5 y 0.55), se procedió a sustraer el agua de mojado para esa dosificación y calcular el agua que quedaría disponible para la hidratación del cemento. En las siguientes amasadas se tomó ese valor de agua disponible para la hidratación y se le añadió lo correspondiente según la dosificación, o bien se tomó ese valor para la fabricación de las pastas de cemento. En la figura 6 se presenta un esquema de cómo se ha realizado el diseño de las dosificaciones. Durante la fabricación de las probetas de la relación ar/c 3/1, se pudo observar que las probetas de relación a/c presentaban una consistencia demasiado fluida, incluso para las correspondientes a la relación a/c 0.45, algo que se achacó a las características del árido alemán empleado en la fabricación de las probetas. En este trabajo sólo se presentan los resultados experimentales correspondientes a las probetas de granulometría completa y a las probetas de pasta de cemento.

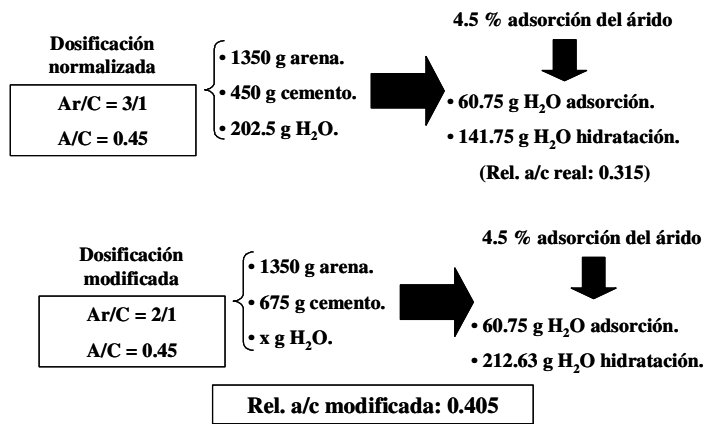


Fig. 6 - Diseño de dosificaciones en función del agua de mojado de los áridos.

De modo paralelo se estudió el proceso de secado en las muestras de diámetro controlado. Tras un primer ensayo con las perlas de vidrio, se plantearon una serie de experimentos en los que se pretendía estudiar el efecto de los contactos entre partículas en la curva de secado. Para ello se realizaron ensayos de secado, con las perlas de vidrio en tres disposiciones: varias capas, monocapa y monocapa eliminando contactos. Los resultados que se apreciaron en todas las muestras fueron similares: según disminuían los contactos entre las partículas, desaparecían los tramos que se podían apreciar en la curva de secado. En la figura 7 se presenta el efecto de la eliminación de contactos; la figura 7a muestra las curvas de secado de las muestras en varias capas y la figura 7b muestra las curvas de secado de las muestras dispuestas en monocapa y eliminando al máximo los contactos entre partículas.

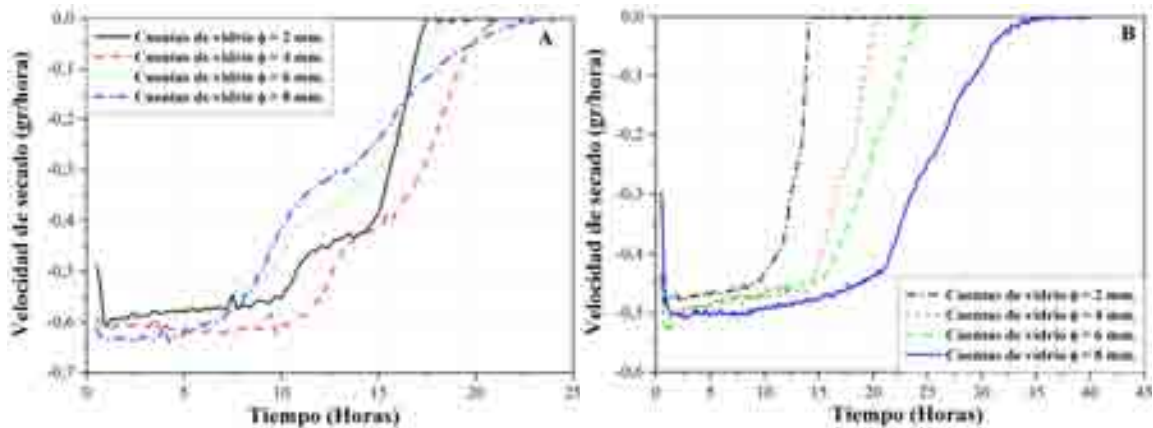


Fig. 7 - Efecto de la eliminar contactos en las curvas de secado de perlas de vidrio.

Las curvas obtenidas al eliminar los contactos, presentan buena concordancia con la teoría existente para el estudio del secado de sólidos y de sus curvas de velocidad. En la figura 8 se puede apreciar una curva de secado teórica. El contenido inicial de agua libre corresponde al punto A, a $t = 0$. La curva es recta entre los puntos B y C, por lo que la pendiente y la velocidad son constantes durante este período. En el punto C, la velocidad de secado comienza a disminuir durante el período de velocidad decreciente, hasta llegar al punto D. En el punto D, la velocidad de secado disminuye con más rapidez aún, hasta que llega al punto E. El punto C corresponde al contenido crítico de humedad libre X_C . En este punto no hay suficiente agua en la superficie para mantener una película continua; la superficie ya no está totalmente mojada y la porción mojada comienza a disminuir durante este período de velocidad decreciente hasta que la superficie queda seca en su totalidad en el punto E, correspondiendo este punto, según la hipótesis establecida, al agua de adsorción del árido.

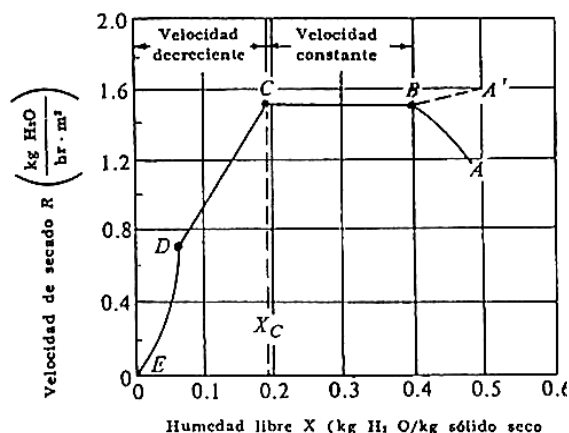


Fig. 8 - Curva de secado teórica para un material sólido.

Los resultados obtenidos han permitido clarificar el origen de los diferentes tramos identificados en las curvas de secado de los áridos, así como comprobar la hipótesis de que los huecos creados por los contactos entre partículas enmascaran la determinación del agua de mojado. Los ensayos probados con las perlas de vidrio no han sido comprobados en muestras de árido, lo cual permitiría obtener unos valores de agua adsorbida superficialmente más reales y unas dosificaciones mejoradas.

3.2 Influencia del pretratamiento en las técnicas de caracterización.

Una de los principales problemas que se plantean durante la realización de las diferentes técnicas de caracterización fue la preparación de muestras para análisis. Este problema es especialmente serio en el caso de los ensayos de porosimetría dado que implica secar las muestras. Según bastantes autores, la técnica que proporciona mejores resultados, minimizando el daño en la microestructura de la muestra, es el *D-Drying*, aunque precisa de un montaje experimental complejo y de mucho tiempo para realizar el secado de las muestras. De modo general resulta complicado encontrar en la bibliografía y en determinadas normas una metodología común de pretratamiento en los análisis de porosidad. La diversidad de pretratamientos empleados es elevada y en muchos artículos incluso no se especifica el método de secado seguido. Este hecho impide muchas veces contrastar y comparar los resultados, no sólo por los diferentes efectos en la microestructura, sino porque cada pretratamiento conduce a resultados diferentes. En el presente trabajo, se optó por el empleo de una técnica de secado en estufa que, si bien produce mayores daños en la microestructura, permite un secado más rápido de las muestras. Se estudiaron 3 temperaturas diferentes 40°, 80° y 105° C y para evaluar el efecto que los diferentes tratamientos podrían tener en los ensayos de porosidad, se realizaron ensayos de PIM y porosidad mediante saturación a vacío.

Se seleccionaron una serie de probetas de mortero, de las dosificaciones correspondientes a la granulometría completa (relaciones ar/c 3/1 y 2/1), de las cuales se obtuvieron, de cada probeta, tres muestras similares de 2 x 4 x 4 cm. Cada una de esas muestras fue saturada a vacío y una vez realizada la saturación, se procedió a secar las muestras a las diferentes temperaturas. Se realizó un estudio de secado con todas las muestras, realizando pesadas sucesivas hasta llegar a peso seco constante y una vez secas las diferentes muestras, se tomaron muestras para realizar los análisis de PIM. En la figura 9 se presenta un ejemplo del ensayo de secado realizado para una muestra de relaciones a/c 0.45 y ar/c 3/1.

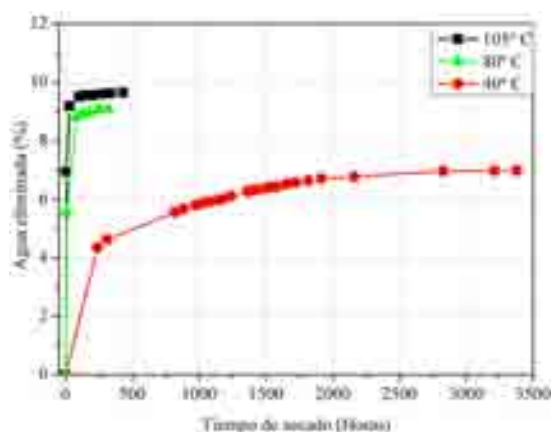


Fig. 9 - Secado de unas muestras de mortero de a/c 0.45 y ar/c 0.5 a diferentes temperaturas.

Pueden apreciarse claramente las diferencias que existen entre las diferentes temperaturas usadas, por un lado en el tiempo necesario para alcanzar la situación de equilibrio y por otro lado en el agua eliminada con cada tipo de secado. El tiempo necesario para alcanzar la situación de secado es una de las principales diferencias, siendo este dato una cuestión importante, ya que es necesario definir adecuadamente el punto en el cual podemos aceptar que la muestra se encuentra seca. De modo habitual se acepta que esta situación se da cuando no existe una diferencia en peso superior al 0.1% entre pesadas consecutivas en 24 horas³ [39]. El resto de las muestras presentan gráficas de secado similares.

Dado que todas las muestras fueron sometidas al mismo proceso de saturación a vacío y en las mismas condiciones podemos aceptar que, para muestras provenientes de la misma probeta, deberíamos tener contenidos similares de agua absorbida y, por tanto, cantidades similares de agua eliminada durante el secado. Como se puede apreciar en la tabla 4.2, las cantidades de agua eliminadas para una misma probeta a varias temperaturas difieren. El hecho de que para cada temperatura eliminemos cantidades diferentes de agua puede implicar varias cuestiones. Por un lado podemos tener que para la menor temperatura, no logremos eliminar toda el agua contenida en los poros. Por otra parte, para las temperaturas mayores podemos estar eliminando no sólo agua absorbida, sino agua que forma parte de los compuestos de hidratación.

Tabla 5 - Valores medios del agua eliminada para diferentes muestras de mortero y diferentes temperaturas.

| Rel. ar/c Rel. a/c | Porcentaje de agua eliminada | | | | | |
|-----------------------|------------------------------|---------|----------|---------|----------|---------|
| | Temperatura (° C) | | | | | |
| | 40 | | 80 | | 105 | |
| | V. Medio | D. Est. | V. Medio | D. Est. | V. Medio | D. Est. |
| 3/1 | 0.45 | 6.8 | 0.2 | 8.2 | 0.4 | 8.8 |
| | 0.5 | 7.7 | 0.3 | 9.0 | 0.2 | 9.5 |
| | 0.55 | 7.81 | 0.06 | 8.6 | 0.1 | 9.54 |
| | 0.405 | 7.0 | 0.2 | 8.5 | 0.5 | 9.2 |
| 2/1 | 0.455 | 8.0 | 0.1 | 9.8 | 0.1 | 10.42 |
| | 0.505 | 9.2 | 0.01 | 10.7 | 0.1 | 11.4 |

En lo referente a los resultados de PIM, la temperatura presenta un efecto evidente en las distribuciones de tamaño de poro. En la figura 10 se presentan las curvas del volumen acumulado y

³ Esta es la condición más restrictiva encontrada en la normativa. La norma ASTM C 642-97 indica que no debe existir una diferencia entre pesadas consecutivas de 24 horas, superior al 0.5%.

las distribuciones de tamaño de poro para dos muestras diferentes de mortero. Se puede apreciar claramente como el aumento de la temperatura de secado conduce a distribuciones de tamaño de poro con diámetros mayores y como se pierde porosidad en la zona de diámetros menores. Si nos fijamos en los diámetros de poro medio, definido este como el diámetro de poro en el que se ha alcanzado el 50 % del volumen total de intrusión, podemos apreciar con claridad una variación en el diámetro de poro hacia tamaños mayores, como aparece en la tabla 4.3.

Tabla 6 - Valores del diámetro de poro medio para los diferentes tratamientos térmicos.

| Temp. de secado (° C) | Diámetro de poro medio (μm) | |
|-----------------------|-----------------------------|-----------|
| | Muestra 1 | Muestra 2 |
| 40° C | 0.0257 | 0.0339 |
| 80° C | 0.0437 | 0.0385 |
| 105° C | 0.0588 | 0.0524 |

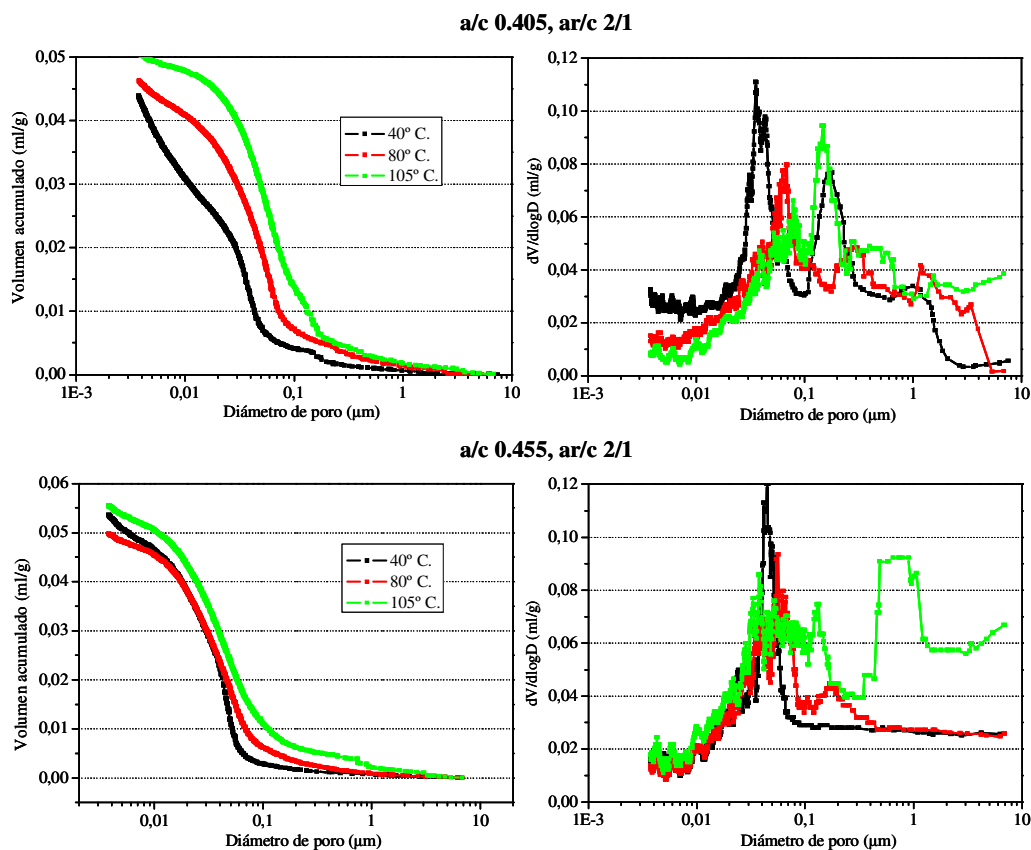


Fig. 10 - Curvas de volumen acumulado (izquierda) y distribuciones de tamaño de poro (derecha) para una muestra de mortero en función de la temperatura de tratamiento.

Es posible, a partir de los datos de la distribución de tamaños de poro, encuadrar la variación que se produce por causa del tratamiento térmico. En la figura 11 se refleja el porcentaje de porosidad accesible debida a unos intervalos de diámetro de poro determinados. Como se puede apreciar, son los poros de diámetro comprendido entre 0.1 y 0.001 μm los que presentan la pérdida. Estos diámetros abarcan a poros capilares de tamaño medio y pequeño y una pequeña parte de la porosidad de gel [57].

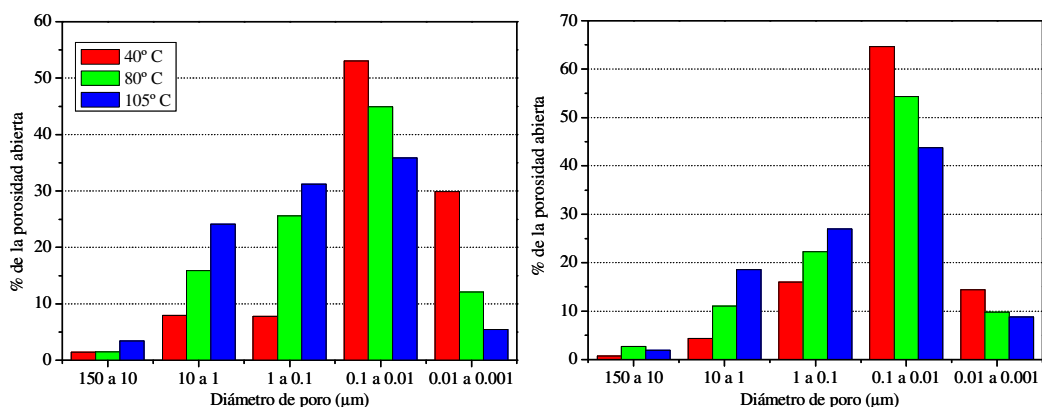


Fig. 11 - Porcentaje de porosidad accesible debida a cada intervalo de diámetros de poro. Izquierda: a/c 0.405; ar/c 2/1. Derecha: a/c 0.455; ar/c 2/1.

Es evidente que los tratamientos térmicos a 80° y 105° C son los que más daño producen a la microestructura. Los daños microestructurales producidos por los tratamientos térmicos han sido mostrados por muchos autores, incluso a temperaturas inferiores a 105° C. El daño microestructural viene dado por dos factores: descomposición de productos de hidratación y colapso de poros de diámetros pequeños, por las tensiones producidas durante el secado. A 80° C comienza la deshidratación del yeso y la descomposición de la etringita se produce a temperaturas cercanas a los 60° C [6]. Así mismo, el secado tan agresivo produce tensiones capilares muy fuertes en los poros de diámetros más pequeños, pudiendo provocar su colapso. Estos daños microestructurales producidos durante el pretratamiento, variarán de extensión entre una muestra y otra por causa de varios factores. En primer lugar, los daños dependerán del grado de hidratación y de los compuestos presentes en la matriz cementante. Además, la cantidad de agua contenida en la red porosa influirá también en el mayor o menor desarrollo de tensiones en la red porosa.

Todo esto no impide que la temperatura de 105° - 110° C sea usada en buena parte de las normativas internacionales existentes para la medida de la porosidad [37-39]. En gran medida es debido a que esta temperatura permite asegurarse de que la totalidad del agua contenida en los poros ha sido eliminada [58, 59] y permite secar las muestras en un intervalo de tiempo aceptable. El secado a 40° C es el que menos daño provoca a la microestructura porosa y el que menor variabilidad puede introducir en las medidas. Pero por el contrario, para muestras grandes presenta unos tiempos de secado elevados y la posibilidad de producir un secado incompleto. Los secados a 80° y 105 ° C prácticamente garantizan un secado completo de las muestras en un tiempo aceptable. Por el contrario el daño producido en la microestructura es elevado y puede introducir variabilidad, si las muestras presentan diferencias de grado de hidratación, composición o condición de humedad previa al secado. A la vista de los resultados obtenidos, se optó por la utilización de dos pretratamientos diferentes, en función de la técnica de porosimetría a emplear:

- Porosimetría de Intrusión de Mercurio: se opta por un secado a 40° C en estufa hasta masa constante⁴ con un posterior tratamiento de desgasificación a vacío durante 1 hora, inmediatamente antes de realizar el análisis. El tratamiento térmico escogido se justifica por el hecho de para los ensayos de PIM es más importante minimizar el daño a la microestructura y conocer la distribución de tamaños de poro. Además, el tamaño de las muestras permite alcanzar unos tiempos de secado viables.

⁴ Para las condiciones de tamaño de las muestras empleadas en PIM y el grado de humedad que tienen, el estado seco se puede alcanzar en 50 horas aproximadamente.

- Porosidad mediante saturación a vacío: se opta por un secado a 80° C en estufa hasta masa constante⁵ al finalizar las etapas de saturación, para evitar daños previos en la microestructura. El tratamiento térmico escogido se justifica por el hecho de que en estos ensayos interesa la medida de la porosidad accesible y con la temperatura de 80° C se puede garantizar un secado completo y un tiempo de secado viable.

3.3 Caracterización microestructural.

3.3.1 Caracterización de la microestructura porosa.

Se caracterizaron las muestras correspondientes a las relaciones ar/c 3/1 y 2/1, con granulometría completa y las correspondientes pastas de cemento. En la figura 12 se pueden observar las curvas del volumen acumulado y las distribuciones de tamaño de poro para las muestras de relación ar/c 3/1⁶. Una de las primeras cuestiones que llama la atención es el refinamiento que se produce en la distribución de tamaños de poro, según aumenta la relación a/c. Se puede apreciar en la zona comprendida entre 0.003 y 0.05 μm un ligero desplazamiento hacia diámetros mayores, y cómo pasamos en esta zona de una distribución bimodal a una distribución monomodal. Otra cuestión es la variación que se aprecia en la zona comprendida entre 0.03 y 10 μm . Se puede apreciar como desaparecen poros mayores que 1 μm (que existían en las muestra de relación a/c 0.45), apareciendo más porosidad en la zona comprendida entre 0.03 y 0.06 μm . Resulta interesante la situación que se presenta en la muestra de relación a/c 0.5, en la zona comprendida entre 0.1 y 1, en la que hay un incremento de porosidad importante.

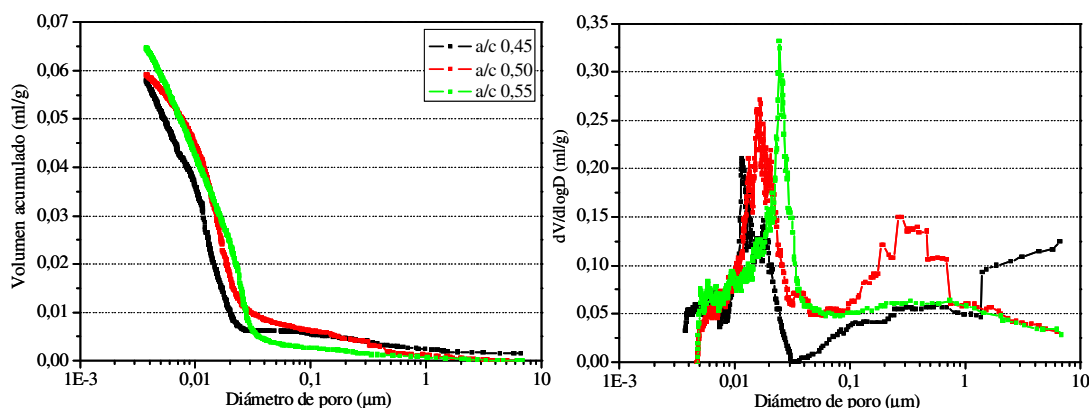


Figura 12 - Curvas de volumen acumulado (izquierda) y distribuciones de tamaño de poro (derecha) para las muestras de mortero con relación ar/c 3/1.

En la tabla 7 se puede comprobar como existe poca variación entre los valores medios de porosidad abierta (la variación existente no es superior al 6 %) para las muestras de relación ar/c 3/1. De igual modo, en la tabla 8 podemos observar la variación del diámetro de poro medio para las diferentes muestras analizadas. En las muestras de relación ar/c 3/1 puede apreciarse como no se da una variación clara del diámetro de poro medio con la relación a/c, sino que parece más una dispersión.

⁵ En este caso, para muestras de 4x4x2 (aprox. entre 60 y 80 gr. de muestra) la masa seca constante se alcanza en 5 días.

⁶ Los resultados mostrados corresponden a una única muestra de cada dosificación. De cada dosificación existen dos réplicas y de cada réplica se realizaron como mínimo dos análisis de PIM.

Tabla 7 - Resultados medios de porosidad accesible mediante saturación a vacío.

| Porosidad accesible (%) | | | | | | |
|-----------------------------|-------------------|-----|-------------------|-----|------------------|----|
| Relación a/c | Relación ar/c 3/1 | | Relación ar/c 2/1 | | Pasta de cemento | |
| 0.45 / 0.405 / 0.315 | 17.0 | 0.9 | 18.0 | 0.9 | 31.5 | -- |
| 0.50 / 0.455 / 0.365 | 18.5 | 0.4 | 20.5 | 0.2 | 34.7 | -- |
| 0.55 / 0.505 / 0.415 | 18.0 | 0.2 | 21.8 | 0.3 | 39.4 | -- |

Tabla 8 – Valores del diámetro de poro medio para las diferentes muestras.

| Diámetro de poro medio (μm) | | | |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Relación a/c | Relación ar/c 3/1 | Relación ar/c 2/1 | Pasta de cemento |
| 0.45 / 0.405 / 0.315 | 0.012 | 0.011 | 0.009 |
| 0.50 / 0.455 / 0.365 | 0.016 | 0.011 | 0.011 |
| 0.55 / 0.505 / 0.415 | 0.015 | 0.014 | 0.013 |

En la figura 13 se muestra el porcentaje de porosidad accesible debida a unos intervalos de diámetro de poro determinados. En primer lugar podemos observar que en el intervalo 10 a 1 μm se produce una disminución del volumen de poros según aumenta la relación a/c. Esto puede venir dado por procesos de hidratación que cierran poros capilares al precipitar compuestos. Para los intervalos 1 a 0.1 y 0.1 a 0.01 μm nos encontramos una situación similar. El volumen de poros crece de la relación a/c 0.45 a la 0.5, pero disminuye con la relación a/c 0.55. A la inversa sucede en el intervalo de poros 0.01 a 0.001 μm. Los dos primeros intervalos descritos corresponden a la zona de porosidad capilar y el tercero comenzamos a encontrarnos con la porosidad debida al gel.

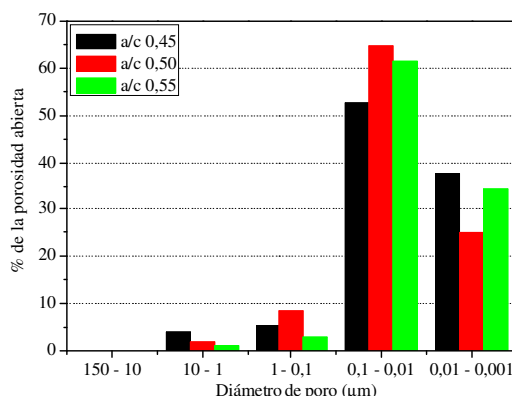


Fig. 13 - Porcentaje de la porosidad abierta debida a cada intervalo de diámetros de poro, para las muestras de relación ar/c 3/1.

Los resultados observados en la caracterización de la microestructura porosa podrían explicar en parte lo observado durante el amasado de estas muestras. Según los resultados, según hemos ido incrementando la relación a/c hemos generado dos procesos. Por un lado tenemos una disminución continua de la porosidad en una zona de poros capilares de tamaño moderado (10 a 1 μm), según aumentábamos la relación a/c. Por otro lado tenemos una variación que no es creciente de modo continuo con la relación a/c, siendo el punto de inflexión la relación a/c 0.50. Para los poros capilares (de 1 a 0.01 μm) se produce un crecimiento y posterior decrecimiento; para los poros de gel (0.01 a 0.001 μm) tenemos la situación inversa. Los valores de porosidad accesible y de diámetro de poro medio presentan la misma tendencia.

En la figura 14 se muestran las curvas de volumen acumulado y las distribuciones de tamaño de poro para la relación ar/c 2/1. De nuevo nos encontramos con una situación similar a la que teníamos en

las muestras de relación ar/c 2/1, en la zona comprendida entre 0.003 y 0.05 μm , pasando de una distribución multimodal para la relación a/c 0.405 a una distribución monomodal para la relación a/c 0.455. Se puede observar como, análogamente a lo que sucedía en las muestras de relación ar/c 3/1, desaparece porosidad en la zona comprendida entre 0.03 y 0.1 μm , y cambiando la distribución que encontramos para diámetros mayores.

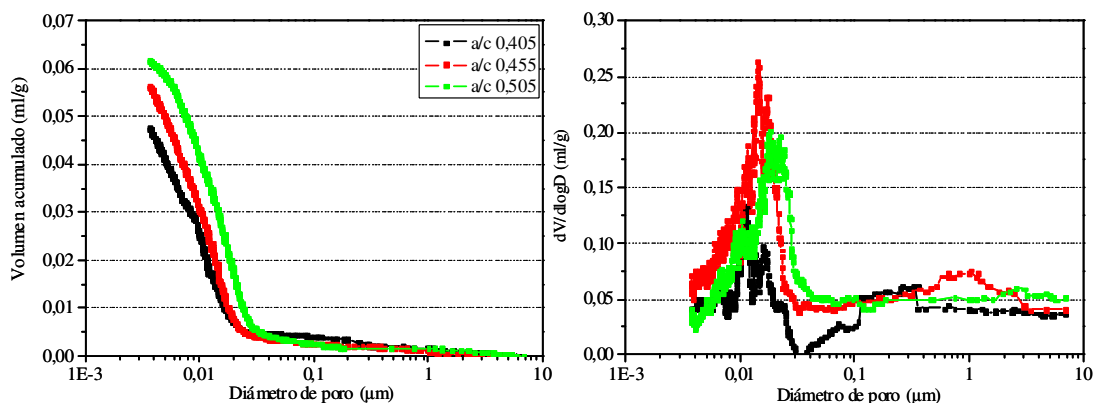


Fig. 14 - Curvas de volumen acumulado (izquierda) y distribuciones de tamaño de poro (derecha) para las muestras de mortero con relación ar/c 2/1.

En la figura 15 se muestra el porcentaje de la porosidad abierta debida a unos intervalos de diámetro de poro determinados. En primer lugar, no se aprecia una variación clara en la zona comprendida entre 10 y 1 μm . En la zona comprendida entre 1 y 0.1 μm nos encontramos de nuevo una disminución continua de la porosidad, según aumenta la relación a/c. Para las zonas de diámetros de 0.1 a 0.01 y de 0.01 a 0.001 μm tenemos una situación interesante. Entre las relaciones a/c 0.405 y 0.455 apenas se observan diferencias (hay una pequeña aumento de porosidad en el intervalo entre 0.1 y 0.001 μm), pero para la relación a/c 0.455 se observa un incremento brusco de la porosidad comprendida entre 0.1 y 0.01 y una disminución de la porosidad en el intervalo de 0.01 a 0.001 μm . El radio de poro medio sigue esa misma tendencia, pero el valor de la porosidad accesible es creciente con la relación a/c.

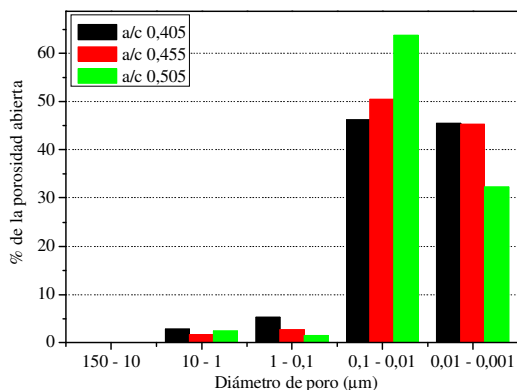


Fig. 15 - Porcentaje de la porosidad abierta debida a cada intervalo de diámetros de poro, para las muestras de relación ar/c 2/1.

Teóricamente, el incremento en la relación a/c debería verse acompañado con un aumento en la porosidad accesible, dado que para relaciones a/c superiores a 0.39 tenemos un exceso de agua no usada para hidratación. Las similitudes presentes en la microestructura porosa de las probetas de relación a/c 0.405 y 0.455 podrían indicar que en las primeras no se disponía de suficiente agua

como para hidratar completamente el cemento y, por tanto, la adición de más agua no ha supuesto la creación de un exceso de porosidad, sino que ha sido empleada en la hidratación.

En la figura 16 se muestran las curvas de volumen acumulado y las distribuciones de tamaño de poro para las probetas de pasta. Como ya sucedía con las probetas de mortero, en el intervalo 0.003 y 0.05 μm tenemos un desplazamiento de la distribución a diámetros de poro mayores, si bien no se produce un refinamiento de la curva en esa zona. Para diámetros superiores a 0.2 μm tenemos de nuevo bastante variación. Mirando los valores de porosidad accesible y de diámetro de poro medio que tenemos en las tablas 7 y 8, respectivamente, se puede apreciar un crecimiento continuo con la relación a/c.

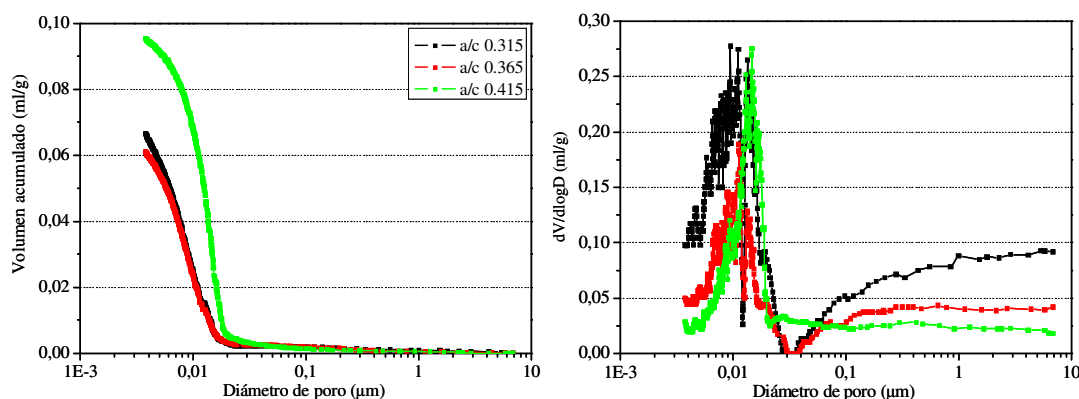


Fig. 16 - Curvas de volumen acumulado (izquierda) y distribuciones de tamaño de poro (derecha) para las probetas de pasta de cemento.

En la figura 17 podemos observar el porcentaje de la porosidad abierta debido a unos intervalos de diámetro de poro determinados para las pastas de cemento. Para los diámetros comprendidos entre 10 y 0.1 μm no se aprecia demasiada variación. Sin embargo para los diámetros comprendidos entre 0.1 y 0.001 μm nos encontramos una situación similar a la que nos encontrábamos para la relación ar/c 2/1. Existe muy poca variación en el volumen de poros capilares grandes e intermedios, con la relación a/c. El grueso de la variación se concentra en la zona de poros capilares pequeños (0.1 a 0.01 μm) y en la zona de capilares de gel (0.01 a 0.001 μm). La variación existente indica que a partir de la relación a/c 0.365, se produce un incremento en el volumen de poros capilares pequeños y un decrecimiento en los capilares de gel.

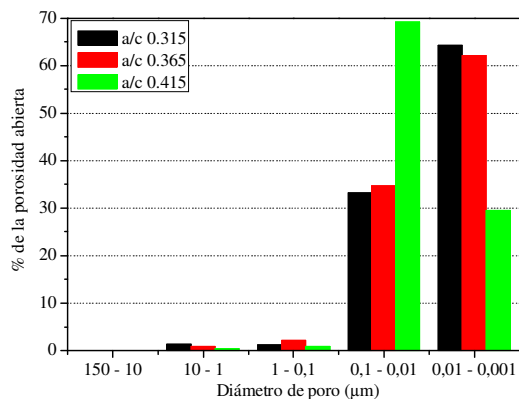


Fig. 17 - Porcentaje de la porosidad abierta debido a cada intervalo de diámetros de poro, para las probetas de pasta de cemento.

3.3.2 Difracción de rayos-X.

Los análisis de difracción de rayos-X han sido realizados en las muestras de mortero. Los diferentes difractogramas no presentan variaciones significativas en lo que respecta a las fases identificadas. Las fases cristalinas que ha sido posible identificar son:

- Cuarzo: SiO_2 ,
- Etringita: $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$,
- Portlandita: $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- Hidrotalcita: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
- Calcita: CaCO_3 ,
- Compuestos provenientes del cemento sin hidratar.

En la figura 18 se presenta a modo de ejemplo uno de los difractogramas⁷ realizados, correspondiente a una muestra de mortero de relaciones ar/c 3/1 y a/c 0.45. Lo primero que se puede apreciar es la ancha banda vítrea que aparece entre 20° y 38° 2θ , proveniente de la escoria sin hidratar presente en la muestra y que la fase mayoritaria en todos los difractogramas es la cuarcita, que proviene de los áridos.

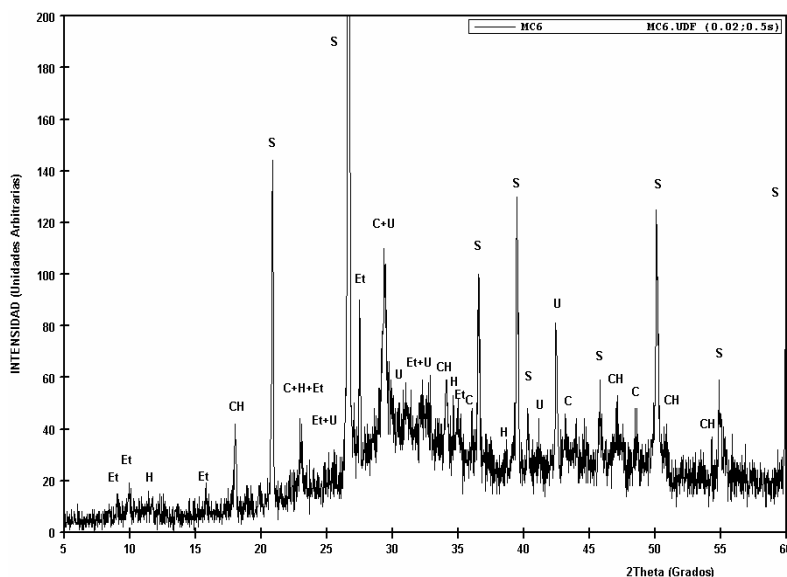


Fig. 18 – Difractograma de rayos-X de una muestra de mortero (ar/c 3/1, a/c 0.45)

3.3.3 Análisis térmico.

Las muestras de mortero y las pastas de cemento presentan unas curvas similares, variando las pérdidas de masa asociadas. La asignación de los compuestos se ha realizado a partir de los datos bibliográficos existentes. Salvo en el caso de la portlandita y de la calcita, el resto de asignaciones son estimaciones, ya que dada la complejidad de los procesos de hidratación es complicado establecer la asignación. En la figura 19 se muestran las curvas del análisis térmico correspondiente a las muestras de mortero (relación ar/c 3/14 y 2/1). A pesar de que en el análisis de difracción de rayos-X se ha mostrado la presencia de etringita, no es posible confirmar este hecho mediante el análisis térmico, ya que la zona en la que aparece el pico de la descomposición de la etringita (125°

⁷ Para identificar cada uno de las fases cristalinas en el difractograma, se ha usado la siguiente notación: S \equiv SiO₂, CH \equiv portlandita, C \equiv calcita, Et \equiv etringita, H \equiv hidrotalcita, U \equiv cemento sin hidratar

C a 135° C) se haya solapada con otras pérdidas. Solamente para la muestra con relaciones ar/c 2/1 y a/c 0.455 puede intuirse un pico en esta zona del termograma.

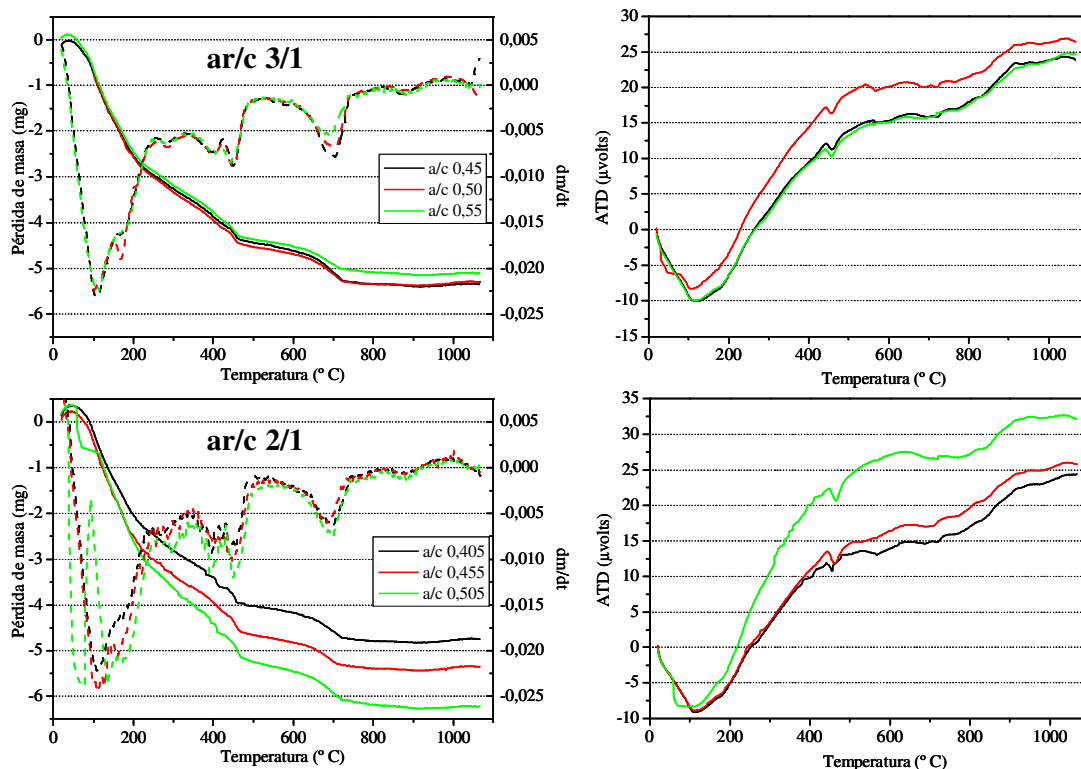


Fig. 19 - Análisis térmico correspondiente a las muestras de mortero. Izquierda curvas de termogravimetría (TG) y su derivada (DTG). Derecha análisis térmico diferencial (ATD).

Como puede apreciarse, no existe una diferenciación muy clara en las muestras de relación ar/c 3/1, que si se aprecia en la relación ar/c 2/1, aunque para un análisis más detallado hay que determinar las pérdidas de cada compuesto. En la figura 20 se muestran las correspondientes curvas del análisis térmico de las pastas de cemento, apreciándose poca variación entre ellas, lo que puede llevar a pensar que no exista demasiada diferencia entre las diferentes muestras.

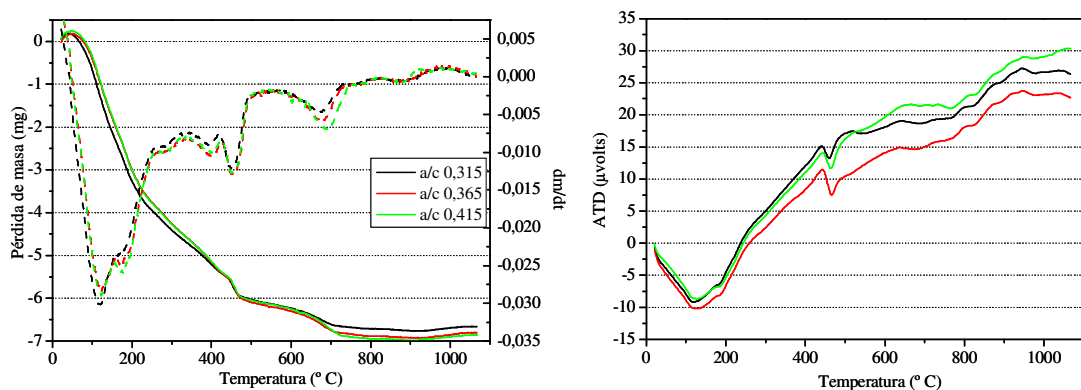


Fig. 20 - Análisis térmico correspondiente a las muestras de pasta de cemento. Izquierda curvas de termogravimetría (TG) y su derivada (DTG). Derecha análisis térmico diferencial (ATD).

En la tabla 9 se muestran los resultados de la estimación del contenido de cada compuesto, expresado en porcentaje en masa. Las asignaciones han sido realizadas mediante la consulta de la

bibliografía existente acerca de las diferentes pérdidas posibles [60, 61]. Este porcentaje viene expresado como gramos de compuesto dividido por la masa calcinada de la muestra de análisis para la portlandita, la calcita y la fase tipo hidrotalcita⁸. Los dos primeros, al no haber sido necesario realizar ningún tipo de aproximación en su cálculo, son los resultados más fiables. En el caso de los aluminatos cálcicos⁹ y el gel CSH, el resultado viene expresado como gramos de agua dividido por la masa calcinada de la muestra de análisis. La pérdida total (que va de aprox. 100° C hasta 1100° C) viene expresada como gramos de muestra, dividido por la masa calcinada de la muestra de análisis. Así mismo se ha asumido que la pérdida correspondiente a la hidrotalcita es una pérdida de CO₂, según el mecanismo de descomposición descrito para estos compuestos en la bibliografía [62].

Tabla 9 - Estimación de los contenidos de los diferentes compuestos identificados mediante el análisis térmico.

| Porcentaje en masa | | | | | | |
|--------------------|----------|------------------|--------------|------|-------------------|-------|
| Rel. ar/c | Rel. a/c | Compuesto | | | | Total |
| | | CSH + Aluminatos | Hidrotalcita | CH | CaCO ₃ | |
| 3/1 | 0.45 | 5.55 | 16.52 | 3.39 | 3.01 | 9.71 |
| | 0.50 | 5.69 | 16.63 | 3.37 | 3.03 | 9.68 |
| | 0.55 | 7.44 | 16.01 | 3.88 | 2.61 | 11.28 |
| 2/1 | 0.405 | 6.63 | 15.38 | 3.48 | 2.30 | 10.38 |
| | 0.455 | 6.44 | 14.40 | 4.36 | 2.20 | 10.38 |
| | 0.505 | 7.24 | 18.07 | 5.22 | 3.04 | 12.61 |
| Pastas | 0.315 | 10.74 | 21.32 | 6.27 | 2.40 | 15.26 |
| | 0.365 | 10.43 | 27.87 | 6.65 | 2.63 | 15.66 |
| | 0.415 | 10.36 | 24.61 | 6.08 | 2.68 | 15.72 |

En primer lugar habría que indicar que es complicado realizar comparativas entre las diferentes relaciones ar/c ni con las pastas de cemento, dado el proceso de preparación de muestras para análisis. Al realizar el proceso de tamizado desconocemos las proporciones actuales entre matriz cementicia y áridos, por lo que no es posible aplicar las fracciones de cada parte, que se conocen por el amasado. Por tanto, sólo es posible realizar comparativas para cada tipo de relación ar/c, asumiendo que el proceso de toma de muestra ha sido igual en todas ellas, manteniendo por tanto la proporción ar/c.

En las muestras de relación ar/c 3/1 y 2/1 nos encontramos una situación similar en ambas. Para las dos primeras relaciones a/c (0.45 / 0.5 y 0.405 / 0.455 respectivamente) los porcentajes de las diferentes fases identificadas son bastante similares. Incluso las pérdidas totales son prácticamente similares, lo que podría indicar que poseen matrices similares. En el caso de las muestras con relación ar/c 3/1, las tres relaciones a/c son muy similares. El análisis detallado de los resultados del análisis térmico presenta mayor complejidad, dado que tenemos dos procesos de hidratación superpuestos (clínker y escoria), que en algunos casos generan procesos contrapuestos.

Para los morteros de relación ar/c 3/1, la caracterización de la microestructura porosa indica una ligera pérdida de porosidad capilar según aumenta la relación a/c, aunque las variaciones que se observan parecen indicar una situación más dispersa. Los valores de porosidad accesible y de radio medio de poro no presentan tampoco una variación clara. El análisis térmico indica un ligero aumento de los productos de hidratación y de la pérdida total de compuestos volátiles, sobre todo de la relación a/c 0.5 a la 0.55. En la relación ar/c 2/1 la situación es bastante diferente. La caracterización de la microestructura porosa indica poca variación entre las muestras de relación a/c

⁸ Para la fase hidrotalcita se ha asumido la fórmula química de la ficha cristalográfica del ICDD 140191, asignada a los picos del difractograma de estas muestras, con peso molecular de 603.98.

⁹ En principio los dos picos que aparecen en el DTG podrían ser asignados con C₂AH₈ y C₃AH₆, pero al no existir otra forma de verificación con los resultados experimentales, se ha preferido no realizar la estimación.

0.405 y 0.455. Tampoco se aprecia variación entre los diámetros de poro medio. La porosidad accesible presenta un ligero incremento. Sin embargo, al aumentar a la relación a/c 0.505 se produce una variación importante, que parece indicar un aumento de la porosidad capilar. Los resultados del análisis térmico presentan una imagen similar, sin que se aprecien muchas diferencias entre las relaciones a/c 0.405 y 0.455. Para la relación a/c 0.505 se observa un aumento de los contenidos de portlandita, gel CSH y aluminatos cálcicos e hidrotalcita, lo que sugiere un cambio importante en la hidratación. La pérdida total de compuestos volátiles aumenta ligeramente con la relación a/c.

Para las pastas de cemento, la caracterización de la microestructura porosa nos presenta una situación en la que parece que para las relaciones a/c 0.315 y 0.365 no se disponía de agua suficiente para alcanzar la hidratación completa del cemento (de modo análogo a lo que sucedía en los morteros 2/1), por lo que no es posible apreciar cambios significativos en la microestructura porosa de ambas muestras. Sí se observan diferencias en el valor de porosidad accesible, dado que este valor incluye la porosidad accesible del gel, que no es posible medir mediante PIM. El análisis térmico presenta pocas variaciones en lo referente al contenido en portlandita, gel CSH y aluminatos cálcicos, aunque la pérdida total presenta un ligero crecimiento con la relación a/c. La variación más significativa se produce en los contenidos de hidrotalcita, que es uno de los productos de la hidratación de la escoria de alto horno. Este contenido aumenta de la relación 0.315 a la 0.365, para decrecer de esta a la 0.415, de modo parejo al aumento de porosidad capilar que se produce en esta muestra, de nuevo de modo análogo a lo que sucedía en los morteros de relación a/c 2/1 y que podría indicar que en esas muestras se está dando una situación similar.

4. CONCLUSIONES.

4.1 Determinación de las dosificaciones. Ensayos de secado de los áridos.

1. Las curvas estudiadas se asemejan mucho a las curvas teóricas de secado existentes en la bibliografía, con la salvedad de presentar una serie de tramos adicionales.
2. Los ensayos de secado para muestras de árido no han ofrecido los resultados esperados. La determinación del agua de mojado a partir de las curvas de secado presenta mucha dificultad e imprecisión y ofrece resultados no reproducibles.
3. Los ensayos de secado con perlas de vidrio han proporcionado mejores resultados. Ha sido posible demostrar a partir del estudio de las curvas de mojado de las perlas de vidrio, que los tramos descritos en estas curvas proceden de los contactos existentes entre partículas, creando huecos entre ellas que atrapan agua en su interior y que modifican la curva de secado y que, por tanto, dificultan el cálculo del agua de mojado.

4.2 Influencia del pretratamiento en las técnicas de caracterización.

1. El tiempo necesario para secar las muestras de material, para el caso de muestras grandes y de la temperatura de 40° C ese tiempo es excesivamente elevado para poder ser considerado como procedimiento estándar.
2. Para las temperaturas estudiadas (40°, 80° y 105° C) la cantidad de agua eliminada del material ha sido distinta, siendo mayor esta a temperatura más elevada. Estos datos permiten suponer que A temperaturas elevadas (80 ° y 105°) además de eliminar el agua contenida en los poros, se elimina agua de hidratación y agua estructural y que la eliminación de agua no contenida en los poros a las temperaturas usadas (80° y 105° C) es variable y no es posible predecir el daño microestructural causado.
3. La temperatura de 40° C es la que menor daño microestructural produce en la muestra. Empleando temperaturas superiores (80° y 105° C) para el secado se produce daño microestructural, aumentando la porosidad contenida en poros de diámetros mayores.

4. La mejor opción es utilizar dos tipos de pretratamiento diferente, en función de la metodología experimental a usar:
 - a. Porosimetría de Intrusión de Mercurio: se opta por un secado a 40° C en estufa hasta masa constante con un posterior tratamiento de desgasificación a vacío durante 1 hora, inmediatamente antes de realizar el análisis. El tratamiento térmico escogido se justifica por el hecho de para los ensayos de PIM es más importante minimizar el daño a la microestructura y conocer la distribución de tamaños de poro. Además, el tamaño de las muestras permite alcanzar unos tiempos de secado viables.
 - b. Porosidad mediante saturación a vacío: se opta por un secado a 80° C en estufa hasta masa constante al finalizar las etapas de saturación, para evitar daños previos en la microestructura. El tratamiento térmico escogido se justifica por el hecho de que en estos ensayos interesa la medida de la porosidad accesible y con la temperatura de 80° C se puede garantizar un secado completo y un tiempo de secado viable.

4.3 Caracterización microestructural.

1. Los resultados de de la caracterización de las probetas de mortero de relación ar/c 3/1 no presentan una variación clara con la relación a/c, indicando en todo caso una situación dispersa. Este hecho puede justificar la situación que se presentó durante el amasado de estas probetas. La probeta de relación a/c 0.45 presentaba una consistencia demasiado fluida, con lo que el aumento de la relación a/c no ha hecho más que aumentar la fluidez, provocando pérdidas de agua por los moldes y la consecuente dispersión en las características microestructurales de esas probetas.
2. Los resultados de de la caracterización de las probetas de mortero de relación ar/c 2/1 parecen indicar que las muestras de la relación a/c 0.405 no han dispuesto de agua suficiente para su hidratación. Los resultados observados del análisis térmico y de la porosimetría parecen indicar que no existe mucha diferencia entre las muestras de las relaciones a/c 0.405 y 0.455, aunque sí se aprecia una variación en el valor de porosidad accesible, que podría indicar un aumento de la hidratación. El paso a la relación a/c 0.505 provoca cambios en la microestructura porosa y en el análisis térmico, sobre todo en el aumento de porosidad capilar, hecho que podría indicar que se ha alcanzado el valor teórico de relación a/c necesario para poder hidratar completamente el cemento.
3. Los resultados de de la caracterización de las probetas de pasta de cemento presentan resultados muy similares a los de las probetas de mortero de la relación ar/c 2/1, indicando que para la relación a/c 0.315 no existía agua suficiente para hidratar. Pasada la relación a/c 0.365 se solventa esta situación, lo que se observa en el aumento de la porosidad capilar y en los resultados del análisis térmico de las muestras de relación a/c 0.415.
4. Dado que tanto las probetas de mortero de relación a/c 2/1 como las probetas de pasta de cemento fueron dosificadas de modo que dispusieran de similar contenido de agua disponible para hidratación, los resultados parecen indicar que se ha conseguido controlar en cierta medida la microestructura desarrollada, aunque a partir de estos resultados no es posible admitir con claridad que las hipótesis planteadas acerca del agua de mojado y la metodología de cálculo empleado sean ciertas ni adecuadas.

5. AGRADECIMIENTOS.

El presente trabajo ha sido realizado gracias a la financiación aportada por parte del Ministerio de Educación y Ciencia, por medio del proyecto BIA2006-15188-C03-01 del Plan Nacional de I+D+I, del proyecto C14/2006 del Ministerio de Fomento y de la ayuda FPI BES-2004-5522. Agradecer la ayuda prestada por los laboratorios de Química y de Materiales de Construcción de la E. T. S. I. de

Caminos, Canales y Puertos por las facilidades prestadas para la fabricación de los materiales, la preparación de muestras y la realización de los análisis de Porosimetría de Intrusión de Mercurio.

6. BIBLIOGRAFÍA.

1. Ramachandran, V. S., Beaudoin, J. J., *Handbook of analytical techniques in concrete science*. William Andrew Publishing, Norwich, New York. ed. 2001
2. Pratt, P. L., Physical methods for identification of microstructures. *Materials and Structures*, 1988, 21, 106-117.
3. Luco, L. F., *Empleo de técnicas de porosimetría por intrusión de mercurio y de adsorción de nitrógeno según B. E. T. para caracterizar la estructura de poros de pastas y morteros cementicios*, in *Trabajo Tutelado de Investigación. Dep. Ing. Civil: Construcción*. 2004, E. T. S. I. Caminos, Canales y Puertos. UPM: Madrid.
4. Konecny, L., Naqvi, S. J., The effect of different drying techniques on the pore size distribution of blended cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 1993, 23, 1223-1228.
5. Zhang, L., Glasser, F. P., Critical examination of drying damage to cement pastes. *Advances in Cement Research*, 2000, 12, 79-88.
6. Gallé, C., Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry. A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31, 1467-1477.
7. Jooss, M., Reinhardt, H. W., Permeability and diffusivity of concrete as function of temperature. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32, 1497-1504.
8. Thomas, J. J., Jennings, H. M., Effect of heat treatment on the pore structure and drying shrinkage behaviour of hydrated cement paste. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85, 2293-2298.
9. Burlion, N., Skoczylas, F., Dubois, T., Induced anisotropic permeability due to drying of concrete. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33, 649-687.
10. Cerný, R., Totová, M., Podebradská, J., Toman, J., Drchalova, J., Rovnaníková, P., Thermal and hygric properties of Portland cement mortar after high-temperature exposure combined with compressive stress. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33, 1347-1355.
11. Hu, J., Stroeven, P., X-ray absorption study of drying cement paste and mortar. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33, 397-403.
12. Yurtdas, I., Burlion, N., Skoczylas, F., Triaxial mechanical behaviour of mortar: Effects of drying. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34, 1131-1143.
13. Alarcon-Ruiz, L., Platret, G., Massieu, E., Ehrlicher, A., The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35, 609-613.
14. Korpa, A., Trettin, R., The influence of different drying methods on cement paste microstructure as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying and oven-drying methods. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36, 634-649.
15. De Schutter, G., Poppe, A.-M., Quantification of the water demand of sand in mortar. *Construction and Building Materials*, 2004, 18, 517-521.
16. ASTM C 128-04a Standard Test Method for density, relative density (specific gravity), and absorption of fine aggregate. ASTM International. 2004.
17. ASTM C 127-04 Standard Test Method for density, relative density (specific gravity), and absorption of coarse aggregate. ASTM International. 2004.
18. UNE-EN 1097-6 Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. AENOR. 2001.
19. UNE-EN 1097-3 Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 3: Determinación de la densidad aparente y la porosidad. AENOR. 1999.

20. Mouret, M., Bascoul, A., Escadeillas, G., Study of the degree of hydration of concrete by means of image analysis and chemically bound water. *Advances in Cement Based Materials*, 1997, 6, 109-115.
21. Escalante-García, J. I., Mendoza, G., Sharp, J. H., Indirect determination of the Ca/Si ratio of the C-S-H gel in Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29, 1999-2003.
22. Escalante-García, J. I., Nonevaporable water from neat OPC and replacement materials in composite cements hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33, 1883-1888.
23. Vedalakshmi, R., Raj, A. S., Srinivasan, S., Babu, K. G., Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique. *Thermochimica Acta*, 2003, 407, 49-60.
24. Pane, I., Hansen, W., Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35, 1155-1164.
25. Feng, X., Garboczi, E. J., Bentz, D. P., Stutzman, P. E., Mason, T. O., Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a SEM point-counting procedure. *Cement and Concrete Research*, 2004, 34, 1787-1793.
26. Haga, K., Sutou, S., Hironaga, M., Tanaka, S., Nagasaki, S., Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35, 943-950.
27. Saito, H., Deguchi, A., Leaching tests on different mortars using accelerated electrochemical method. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30, 1815-1825.
28. Mackenzie, R. C., Nomenclature in Thermal Analysis, *en Treatise on Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York. 1983, 1-16.
29. Diamond, S., Aspects of concrete porosity revisited. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29, 1181-1188.
30. Aligizaki, K. K., Cady, P. D., Air content and size distribution of air voids in hardened cement pastes using the section-analysis method. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29, 273-280.
31. Scrivener, K. L., Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cement and Concrete Composites*, 2004, 26, 935-945.
32. Kropp, J., Gräfeneker, T., Hilsdorf, H. K., Characterization of the microstructure of hydrated cement paste by small angle X-ray scattering, *en Principles and Applications of Pore Structural Characterization*, J. W. Arrowsmith, Bristol. 1985, 83-96.
33. Hernández, M. G., Anaya, J. J., Ullate, L. G. and Ibañez, I., Formulation of a new micromechanic model of three phases for ultrasonic characterization of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36, 609-616.
34. Hernández, M. G., Anaya, J. J., Ullate, L. G., Cegarra, M. and Sánchez, T., Application of a micromechanical model of three phases to estimating the porosity of mortar by ultrasound. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36, 617-624.
35. Hernández, M. G., Anaya, J. J., Sánchez, T. and Segura, I., Porosity estimation of aged mortar using a micromechanical model. *Ultrasonics*, 2006, 44, e1007-e1011.
36. Vergara, L., Gosálbez, J., Fuente, J. V., Miralles, R., Bosch, I., Measurement of cement porosity by centroid frequency profiles of ultrasonic grain noise. *Signal Processing*, 2004, 84, 2315-2324.
37. UNE-EN 12390-7 Ensayos de hormigón endurecido. Parte 7: Densidad del hormigón endurecido. AENOR. 2001.
38. ASTM C 642-97 Standard test method for specific gravity, absorption and voids in hardened concrete. ASTM International. 1997.
39. RILEM-TC/14-CPC, CPC 11.3 Absorption d'eau par immersion sous vide / Absorption of water by immersion under vacuum. *Materials and Structures*, 1984, 17, 391-394.

40. Marsh, B. K., Day, R. L., Bonner, D. G., Illston, J. M., The effect of solvent replacement upon the pore structure characterization of portland cement paste., *en Principles and Applications of Pore Structural Characterization*, J. W. Arrowsmith, Bristol.1985, 365-374.
41. Shi, D., Winslow, D. N., Contact angle and damage during mercury intrusion into cement paste. *Cement and Concrete Research*, 1985, 15, 645-654.
42. Feldman, R. F., Beaudoin, J. J., Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements. *Cement and Concrete Research*, 1991, 21, 297-308.
43. Hearn, N., Hooton, R. D., Sample mass and dimension effects on mercury intrusion porosimetry results. *Cement and Concrete Research*, 1992, 22, 970-980.
44. Cook, R. A., Hover, K. C., Mercury porosimetry of cement-based materials and associated factors. *Construction and Building Materials*, 1993, 7, 231-239.
45. Laskar, M. A. I., Kumar, R., Bhattacharjee, B., Some aspects of evaluation of concrete through mercury intrusion porosimetry. *Cement and Concrete Research*, 1997, 27, 93-105.
46. Olson, R. A., Neubauer, C. M., Jennings, H. M., Damage to the pore structure of hardened portland cement paste by mercury intrusion. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80, 2454-2458.
47. Cook, R. A., Hover, K. C., Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29, 933-943.
48. Diamond, S., Mercury Porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30, 1517-1525.
49. Moro, F., Böhni, H., Ink-bottle effect in mercury intrusion porosimetry of cement-based materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 246, 135-149.
50. Kumar, R., Bhattacharjee, B., Study on some factors affecting the results in the use of MIP method in concrete research. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33, 417-424.
51. Safiuddin, M., Hearn, N., Comparison of ASTM saturation techniques for measuring the permeable porosity of concrete. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35, 1008-1013.
52. García de Arriba, R., Sagrado, J. D., Madrazo, J. A. P., Determinación de la porosidad y la permeabilidad del hormigón endurecido. *Hormigón y Acero*, 1994, 193, 105-116.
53. Klug, H. P., Alexander, L. E., *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. Wiley-Interscience, New York. 2nd ed. 1973
54. Bermúdez-Polonio, J., *Métodos de Difracción de Rayos-X. Principios y Aplicaciones*. Ed. Pirámide S.A., Madrid. ed. 1981
55. Cullity, B. D., Stock, S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice Hall, New Jersey. 3rd ed. 2001
56. UNE-EN 196-1 Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencia mecánicas. AENOR. 1996.
57. Mindess, S., Young, J. F., *Concrete*. Prentice Hall Inc., Englewood. Cliffs. New Jersey. ed. 1981
58. Winslow, D. N., Diamond, S., A Mercury Porosimetry Study of the Evolution of Porosity in Portland cement. *Journal of Materials*, 1970, 5, 564-585.
59. Auskern, A., Horn, W., Capillary Porosity in Hardened Cement Paste. *Journal of Testing and Evaluation*, 1973, 11, 74-79.
60. Taylor, H. F. W., *Cement Chemistry*. Thomas Telford Publishing, London. 2nd ed. 2003
61. Escalante-García, J. I., Sharp, J. H., The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31, 695-702.
62. Bera, P., Rajamathi, M., Hegde, M. S. and Kamath, P. V., Thermal behaviour of hydroxides, hydroxysalts and hydrotalcites. *Bulletin of Materials Science*, 2000, 23, 141-145.